Original document

ALLOY HAVING VARIABLE SPECTRAL REFLECTANCE AND RECORDING MATERIAL

Publication number:	JP61194141 (A)
Publication date:	1986-08-28
Inventor(s):	ANDO HISASHI; MINEMURA TETSUO; IKUTA ISAO; KATO YOSHIMI
Applicant(s):	HITACHI LTD
Classification:	
- international:	B41M5/26; C22C9/01; G02F1/19; G11B7/24; G11B7/243; B41M5/26; C22C9/01; G02F1/01; G11B7/24; (IPC1-7): B41M5/26; C22C9/01; G02F1/19; G11B7/24
- European:	G11B7/243
Application number:	JP19850032719 19850222
Priority number (s):	JP19850032719 19850222

View INPADOC patent family

View list of citing documents

Abstract of **JP 61194141 (A)**

PURPOSE:To obtain an information recording medium enabling recording and erasure by adding prescribed percentages of Al and a rare earth element to Cu and allowing the resulting alloy to form phases having different crystal structures in two temp. ranges so as to change reversibly the spectral reflectance. CONSTITUTION:An alloy having variable spectral reflectance is composed of 13-22wt% Al, <=15wt% in total of one or more kinds of elements selected among the elements belonging to the groups IA, IIA, IVA, VA, VIA, VIIA and VIII in the periodic table, the rare earth elements, etc., and the balance Cu. The alloy has different crystal structures at the 1st temp. above room temp. and a temp. below the 1st temp. in a solid state. When the alloy is rapidly cooled from the higher temp., the crystal structure changes to a structure different from a crystal structure formed by nonrapid cooling at the lower temp. Thus, two or more kinds of spectral reflectances are obtd. by heating and cooling in a solid state.

Abridged Translation of JP-A-S61-194141
Laid-open date: Aug. 28, 1986

Application Number: S60-32719
(filing date: Feb. 22, 1985)
Applicant: Hitachi Ltd.

Title of Invention

Alloy Having Variable Spectral Reflectance and Recording Material

Brief Explanation of Drawings

——※——※——※——※——※——※——※——※——

[Fig.1] shows a Cu-Al binary alloy phase diagram.
L: liquid phase, α: solid solution, β, γ: intermetallic compound
(A first example)
[Fig.2] shows a diagram of a relationship between a temperature and a Ni quantity, exhibiting the coloured change of Cu-14wt%Al-10wt%Ni alloy.
Ordinate axis: temperature, Abscissa axis: Ni,
I (600 degrees or more): red copper colour, II (350-550 degrees): gold colour, III (220-300 degrees): colour between red copper colour and gold colour, Quenched state (around 0 degree): red copper colour
[Fig.3] shows a diagram of a spectral reflectance of Cu-14wt%Al-10wt%Ni alloy foil used in a recording material.
Ordinate axis: spectral reflectance, Abscissa axis: wavelength,
Letters above: gold colour, Letters below: red copper colour
(A second example)

[Fig.4] shows a diagram of a relationship between a temperature and a Ni quantity, exhibiting the coloured change of Cu-15wt%Al-9wt%Ni alloy.
Ordinate axis: temperature, Abscissa axis: Ni,
I (600 degrees or more): red purple colour, II (350-550 degrees): pale gold colour, III (220-300 degrees): colour between red purple colour and pale gold colour, Quenched state (around 0 degree): red purple colour
[Fig.5] shows a diagram of a spectral reflectance of Cu-15wt%Al-9wt%Ni alloy foil used in a recording material.
Ordinate axis: spectral reflectance, Abscissa axis: wavelength,
Letters above: pale gold colour, Letters below: red purple colour
(A third example)
[Fig.6] shows a diagram of a relationship between a temperature and a Ni quantity, exhibiting the coloured change of Cu-16wt%Al-12wt%Ni alloy.
Ordinate axis: temperature, Abscissa axis: Ni,
I (700 degrees or more): purple colour, II (350-600 degrees): pale red copper colour, III (220-300 degrees): colour between purple colour and pale red copper colour, Quenched state (around 0 degree): purple colour
[Fig.7] shows a diagram of a spectral reflectance of Cu-16wt%Al-12wt%Ni alloy foil used in a recording material.
Ordinate axis: spectral reflectance, Abscissa axis: wavelength,
Letters above: pale red copper colour, Letters below: purple colour

⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報（A）　昭61－194141

⑤Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号
C 22 C 9/01		6411－4K
B 41 M 5/26		7447－2H
G 02 F 1/19		7304－2H
G 11 B 7/24		A－8421－5D

⑬公開　昭和61年(1986)8月28日

審査請求　未請求　発明の数 2　（全9頁）

⑭発明の名称　分光反射率可変合金及び記録材料

⑳特　願　昭60－32719

㉒出　願　昭60(1985)2月22日

㉗発明者　安藤　寿　日立市久慈町4026番地　株式会社日立製作所日立研究所内

㉗発明者　峯村　哲郎　日立市久慈町4026番地　株式会社日立製作所日立研究所内

㉗発明者　生田　勲　日立市久慈町4026番地　株式会社日立製作所日立研究所内

㉗発明者　加藤　義美　日立市久慈町4026番地　株式会社日立製作所日立研究所内

㉑出願人　株式会社日立製作所　東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉔代理人　弁理士　小川　勝男　外2名

明　細　書

発明の名称　分光反射率可変合金及び記録材料

特許請求の範囲

1．銅を主成分とし、重量でアルミニウム13～22％と1A，2A，4A，5A，6A，7A，8，1B，2B，3B，4B，5B族，希土類の1種または2種以上を合計で15％以下を含む合金からなることを特徴とする分光反射率可変合金。

2．固体状態で室温より高い第1の温度と該第1の温度より低い第2の温度で異なつた結晶構造を有する合金表面の一部が、前記第1の温度からの急冷によつて前記第2の温度における結晶構造と異なつた結晶構造を有し、他は前記第2の温度における結晶構造を有し前記急冷された結晶構造とは異なつた分光反射率を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の分光反射率可変合金。

3．前記合金は金属間化合物を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の分光反射率可変合金。

4．前記第1の温度は固相変態点より高い温度であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の分光反射率可変合金。

5．前記急冷によつて形成された結晶構造を有するものの分光反射率と非急冷によつて形成された前記低温における結晶構造を有するものの分光反射率との差が5％以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の分光反射率可変合金。

6．前記合金の分光反射率は波長400～1000nmで10％以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の分光反射率可変合金。

7．前記合金はノンバルク材であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の分光反射率可変合金。

8．前記合金は結晶粒径が0.1μm以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の分光反射率可変合金。

9．前記合金は薄膜、箔、ストリップ、粉末及び

細線のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第１項～第８項のいずれか１項に記載の分光反射率可変合金。

10．銅を主成分とし、重量でアルミニウム１３～２２％と１Ａ，２Ａ，４Ａ，５Ａ，６Ａ，７Ａ，８，１Ｂ，２Ｂ，３Ｂ，４Ｂ，５Ｂ族，希土類の１種または２種以上を合計で１５％以下を含む合金からなることを特徴とする記録材料。

11．固体状態で室温より高い第１の温度と該第Ｉの温度より低い第２の温度とで異なつた結晶構造を有する合金であつて、該合金表面の少なくとも一部が前記第１の温度からの急冷によつて前記第２の温度における結晶構造と異なつた結晶構造を形成する合金組成を有することを特徴とする特許請求の範囲第１０項に記載の記録材料。

12．前記合金の溶湯を回転する高熱伝導性部材からなるロール円周面上に注湯してなる箔又は細線であることを特徴とする特許請求の範囲第１０項又は第１１項に記載の記録材料。

13．前記合金を蒸着又はスパツタリングによつて堆積してなる薄膜であることを特徴とする特許請求の範囲第１０項又は第１１項に記載の記録材料。

14．前記合金の溶湯を液体又は気体の冷却媒体を用いて噴霧してなる粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第１０項又は第１１項に記載の記録材料。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は新規な分光反射率可変合金及び記録材料に係り、特に光・熱エネルギーが与えられることにより合金の結晶構造の変化にともなう分光反射率変化を利用した情報記録、表示、センサ等の媒体に使用可能な合金に関する。

〔発明の背景〕

近年、情報記録の高密度化、デジタル化が進むにつれて種々の情報記録再生方式の開発が進められている。特にレーザの光エネルギを情報の記録，消去，再生に利用した光ディスクは工業レアメタルNo８０，1983（光ディスクと材料）に記載されているように磁気ディスクに比べ、高い記録密度が可能であり、今後の情報記録の有力な方式である。このうち、レーザによる再生装置はコンパクト・ディスク（ＣＤ）として実用化されている。一方、記録可能な方式には追記型と書き換え可能型の大きく２つに分けられる。前者は１回の書き込みのみが可能であり、消去はできない。後者はくり返しの記録、消去が可能な方式である。追記型の記録方法はレーザ光により記録部分の媒体を破壊あるいは成形して凹凸をつけ、再生にはこの凹凸部分でのレーザ光の干渉による光反射量の変化を利用する。この記録媒体にはＴｅやその合金を利用して、その溶解、昇華による凹凸の成形が一般的に知られている。この種の媒体では毒性など若干の問題を含んでいる。書き換え可能型の記録媒体としては光磁気材料が主流である。この方法は光エネルギーを利用してキユリー点あるいは補償点温度付近で媒体の局部的な磁気異方性を反転させ記録し、その部分での偏光入射光の磁気ファラデー効果及び磁気カー効果による偏光面の回転量にて再生する。この方法は書き換え可能型の最も有望なものとして数年後の実用化を目指し精力的な研究開発が進められている。しかし、現在のところ偏光面の回転量の大きな材料がなく多層膜化などの種々の工夫をしてもＳ／Ｎ，Ｃ／Ｎなどの出力レベルが小さいという大きな問題がある。その他の書き換え可能型方式として記録媒体の非晶質と結晶質の可逆的相変化による反射率変化を利用したものがある。例えばナショナル　テクニカル　レポート　第２９巻　第５号（1983）〔National Technical Report Vol２９№５（1983）〕に記載ＴｅOxに少量のＧｅおよびＳｎを添加した合金がある。

しかし、この方式は非晶質相の結晶化温が低く、常温における相の不安定さがデイスクの信頼性に結びつく大きな問題点である。

一方、色調変化を利用した合金として、特開昭57－140845号公報に記載の合金がある。この合金は（１２～１５）ｗｔ％Ａ２－（１～５）ｗｔ％Ｎｉ－残Ｃｕよりなる合金でマルテンサイト変態温度を境にして、赤から黄金色に可逆的に変化す

ることを利用したものである。マルテンサイト変態は温度の低下にともなつて必然的に生ずる変態のため、マルテンサイト変態温度以上に保持した状態で得られる色調はマルテンサイト変態温度以下にもつてくることはできない。また逆にマルテンサイト変態温度以下で得られる色調のものをマルテンサイト変態温度以上にすると、変態をおこして別の色調に変化してしまう。したがつて、マルテンサイト変態の上下でおこる2つの色調は同一温度で同時に得ることはできない。したがつてこの原理では記録材料として適用することはできない。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、同一温度で部分的に異なつた分光反射率を保持することのできる分光反射率可変合金及び記録材料を提供するにある。

〔発明の概要〕

(発明の要旨)

本発明は銅を主成分とし重量でアルミニウム13～22%と1A，2A，4A，5A，6A，7A，8，1B，2B，3B，4B，5B族，希土類の1種または2種以上を合計で15重量%以下を含む合金からなることを特徴とする分光反射率可変合金にある。

即ち、本発明は、固体状態で室温より高い第1の温度（高温）及び第1の温度より低い温度（低温）状態で異なつた結晶構造を有する合金において、該合金は前記高温からの急冷によつて前記低温における非急冷による結晶構造と異なる結晶構造を有することを特徴とする分光反射率可変合金にある。

本発明合金は固相状態での加熱冷却処理により、同一温度で少なくとも2種の分光反射率を有し、可逆的に分光反射率を変えることのできるものである。すなわち、本発明に係る合金は固相状態で少なくとも2つの温度領域で結晶構造の異なつた相を有し、それらの内、高温相を急冷した状態と非急冷の標準状態の低温相状態とで分光反射率が異なり、高温相温度領域での加熱急冷と低温相温度領域での加熱冷却により分光反射率が可逆的に変化するものである。

本発明合金の可逆的反射率の変化についてその原理を第1図を用いて説明する。図はX－Y二元系合金の状態図でありα固溶体とβ，γ金属間化合物が存在する。A組成の合金を例にとると、この合金は固相状態において、β単相、(β＋γ)相及び(α＋γ)相がある。結晶構造はα，β，γのそれぞれ単相状態で異なり、これら単独及び混合相においてそれぞれ光学的性質、たとえば分光反射率は異なる。このような合金はT_1温度、一般的に室温であるが、(α＋γ)相が安定である。これをT_3温度まで加熱急冷するとβ相がT_1温度まで急冷する。この状態は(α＋γ)相とは異なるため、分光反射率も異なつてくる。この急冷β相合金をT_2温度以下のT_3温度まで加熱冷却するとβ相は(α＋γ)相に変態し、分光反射率は最初の状態に戻る。このような2つの加熱冷却処理を繰返すことにより、分光反射率を可逆的に変化させることが可能である。

(合金組成)

本発明合金は、高温及び低温状態で異なつた結晶構造を有するもので、高温からの急冷によつてその急冷された結晶構造が形成されるものでなければならない。更に、この急冷されて形成された相は所定の温度での加熱によつて低温状態での結晶構造に変化するものでなければならない。

これらの観点から銅を主成分とし、重量でアルミニウム13～22%を含む合金組成が好ましい。さらに、高温の金属間化合物が安定で分光反射率の変化温度、すなわち固相変態点を用途によつて任意にコントロールする点からは1A，2A，4A，5A，6A，7A，8，1B，2B，3B，4B，5B族元素及び希土類の1種または2種以上の元素を合計で15重量%以下を含む合金が良好である。具体的には、1A族の元素としてリチウム、2A族はマグネシウム，カルシウム、4A族はチタン，ジルコニウム，ハフニウム、5A族はバナジウム，ニオブ，タンタル、6A族はクロム，モリブデン，タングステン、7A族はマンガン、8族はコバルト，ロジウム，イリジウム，鉄，

ルテニウム，オスミウム，ニッケル，パラジウム，白金、１Ｂ族は銀，金、２Ｂ族は亜鉛，カドミウム、３Ｂ族はホウ素，ガリウム，インジウム、４Ｂ族は炭素，ケイ素，ゲルマニウム，スズ，鉛、５Ｂ族はリン，アンチモン，ビスマス、希土類としてはイットリウム，ランタン，セリウム，サマリウム，ガドリニウム，テレビウム，ジスプロシウム，ルテチウムが特に好ましい。

（ノンバルクとその製造法）

本発明合金は反射率の可変性を得るために材料の加熱急冷によつて過冷相を形成できるものが必要である。高速で情報の製作及び記憶させるには材料の急熱急冷効果の高い熱容量の小さいノンバルクが望ましい。即ち、所望の微小面積に対して投入されたエネルギーによつて実質的に所望の面積部分だけが深さ全体にわたつて基準となる結晶構造と異なる結晶構造に変り得る容積を持つノンバルクであることが望ましい。従つて、所望の微小面積によつて高密度の情報を製作するには、熱容量の小さいノンバルクである箔、膜、細線あるいは粉末等が望ましい。記録密度として、２０メガビット／㎠以上となるような微小面積での情報の製作には０．０１～０．２μｍの膜厚とするのがよい。一般に金属間化合物は塑性加工が難しい。従つて、箔、膜、細線あるいは粉末にする手法として材料を気相あるいは液相から直接急冷固化させて所定の形状にすることが有効である。これらの方法にはＰＶＤ法（蒸着、スパッタリング法等）、ＣＶＤ法、溶湯を高速回転する高熱伝導性を有する部材からなる。特に金属ロール円周面上に注湯して急冷凝固させる溶湯急冷法、電気メッキ、化学メッキ法等がある。膜あるいは粉末状の材料を利用する場合、基板上に直接形成するか、塗布して基板上に接着することが効果的である。塗布する場合、粉末を加熱しても反応などを起こさないバインダーがよい。また、加熱による材料の酸化等を防止するため、材料表面、基板上に形成した膜あるいは塗布層表面をコーティングすることも有効である。

箔又は細線は溶湯急冷法によつて形成するのが好ましく、厚さ又は直径０．１㎜ 以下が好ましい。特に０．１μｍ以下の結晶粒径の箔又は細線を製造するには０．０５㎜ 以下の厚さ又は直径が好ましい。

粉末は、溶湯を気体又は液体の冷媒とともに噴霧させて水中に投入させて急冷するガイアトマイズ法によつて形成させることが好ましい。その粒径は０．１㎜ 以下が好ましく、特に粒径１μｍ以下の超微粉が好ましい。

膜は前述の如く蒸着、スパッタリング、ＣＶＤ電気メッキ、化学メッキ等によつて形成できる。特に、０．１μｍ以下の膜厚を形成するにはスパッタリングが好ましい。スパッタリングは目標の合金組成のコントロールが容易にできる。

（組織）

本発明合金は、高温及び低温において異なる結晶構造を有し、高温からの急冷によつて高温における結晶構造を低温で保持される過冷相の組成を有するものでなければならない。高温では不規則格子の結晶構造を有するが、急冷相は一例として規則格子を有する金属間化合物が好ましい。光学的性質を大きく変化させることのできるものとして本発明合金はこの金属間化合物を主に形成する合金が好ましく、特に合金全体が金属間化合物を形成する組成が好ましい。この金属間化合物は電子化合物と呼ばれ、特に３／２電子化合物（平均外殻電子濃度ｅ／ａが３／２）の合金組成付近のものが良好である。

また、本発明合金は固相変態、特に共析変態又は包析変態を有する合金組成が好ましく、その合金は高温からの急冷と非急冷によつて分光反射率の差の大きいものが得られる。

本発明合金は超微細結晶粒を有する合金が好ましく、特に結晶粒径は０．１μｍ以下が好ましい。即ち、結晶粒は可視光領域の波長の値より小さいのが好ましいが、半導体レーザ光の波長の値より小さいものでもよい。

また、基板上に形成された膜の熱容量を低減させることから、その膜を記録単位の最小程度の大きさにエッチングなどにより区切ることができる。

（特性）

本発明の分光反射率可変合金及び記録材料は、可視光領域における分光反射率を同一温度で少なくとも２種類形成させることができる。即ち、高温からの急冷によつて形成された結晶構造（組織）を有するものの分光反射率が非急冷によつて形成された結晶構造（組織）を有するものの分光反射率と異なつていることが必要である。

また、急冷と非急冷によつて得られるものの分光反射率の差は５％以上が好ましく、特に１０％以上有することが好ましい。分光反射率の差が大きければ、目視による色の識別が容易であり、後で記載する各種用途において顕著な効果がある。

分光反射させる光源として、電磁波であれば可視光以外でも使用可能であり、赤外線、紫外線なども使用可能である。

本発明合金のその他の特性として、電気抵抗率、光の屈折率、光の偏光率、光の透過率なども分光反射率と同様に可逆的に変えることができ、信号，文字，図形，記号等の各種情報の記録，再生，消去，表示，センサー等の再生、検出手段として利用することができる。

分光反射率は合金の表面あらさ状態に関係するので、前述のように少なくとも可視光領域において１０％以上有するように少なくとも目的とする部分において鏡面になつているのが好ましい。

（用途）

本発明合金は、加熱急冷によつて部分的又は全体に結晶構造の変化による電磁波の分光反射率、電気抵抗率、屈折率、偏光率、透過率等の物理的又は電気的特性を変化させ、これらの特性の変化を利用して記録、表示、センサー等の素子に使用することができる。

情報等の記録の手段として、電圧及び電流の形での電気エネルギー、電磁波（可視光，輻射熱，赤外線，紫外線，写真用閃光ランプの光，電子ビーム，陽子線，アルゴンレーザ，半導体レーザ等のレーザ光線、熱等）を用いることができ、特にその照射による分光反射率の変化を利用して光ディスクの記録媒体に利用するのが好ましい。光ディスクには、デイジタルオーデイオデイスク（ＤＡＤ又はコンパクトデイスク）、ビデオデイスク、メモリーデイスクなどがあり、これらに使用可能である。本発明合金を光デイスクの記録媒体に使用することにより再生専用型，追加記録型，書換型デイスク装置にそれぞれ使用でき、特に書換型デイスク装置においてきわめて有効である。

本発明合金を光デイスクの記録媒体に使用した場合の記録及び再生の原理の例は次の通りである。先ず、記録媒体を局部的に加熱し該加熱後の急冷によつて高温度領域での結晶構造を低温度領域で保持させて所定の情報を記録し、又は高温相をベースとして、局部的に加熱して高温相中に局部的に低温相によつて記録し、記録部分に光を照射して加熱部分と非加熱部分の光学的特性の差を検出して情報を再生することができる。更に情報として記録された部分を記録時の加熱温度より低い温度又は高い温度で加熱し記録された情報を消去することができる。光はレーザ光線が好ましく、特に短波長レーザが好ましい。本発明の加熱部分と非加熱部分との反射率が５００ｎｍ又は８００ｎｍ付近の波長において最も大きいので、このような波長を有するレーザ光を再生に用いるのが好ましい。記録、再生には同じレーザ源が用いられ、消去に記録のものよりエネルギー密度を小さくした他のレーザ光を照射するのが好ましい。

また、本発明合金を記録媒体に用いたデイスクは情報が記録されているか否かが目視で判別できる大きなメリットがある。

表示として、特に可視光での分光反射率を部分的に変えることができるので塗料を使用せずに文字、図形、記号等を記録することができ、それらの表示は目視によつて識別することができる。また、これらの情報は消去することができ、記録と消去のくり返し使用のほか、永久保存も可能である。その応用例として時計の文字盤、アクセサリーなどがある。

センサーとして、特に可視光での分光反射率の変化を利用する温度センサーがある。予め高温相に変る温度が分つている本発明の合金を使用した

センサーを測定しようとする温度領域に保持し、その過冷によつて過冷相を保持させることによつておおよその温度検出ができる。

（製造法）

本発明は、固体状態で室温より高い第１の温度と該第１の温度より低い第２の温度とで異なつた結晶構造を有する前述した化学組成の合金表面の一部に、前記第１の温度より急冷して前記第２の温度における結晶構造と異なる結晶構造を有する領域を形成し、前記急冷されて形成された結晶構造を有する領域と前記第２の温度での結晶構造を有する領域とで異なつた分光反射率を形成させることを特徴とする分光反射率可変合金の製造法にある。

更に、本発明は固体状態で室温より高い第１の温度と該第１の温度より低い第２の温度で異なつた結晶構造を有する前述した化学組成の合金表面の全部に、前記第１の温度から急冷して前記第２の温度における結晶構造と異なる結晶構造を形成させ、次いで前記合金表面の一部を前記第２の温度に加熱して前記第２の温度における結晶構造を有する領域を形成し、前記急冷されて形成された結晶構造を有する領域と前記第２の温度における結晶構造を有する領域とで異なつた分光反射率を形成させることを特徴とする分光反射率可変合金の製造法にある。

第１の温度からの冷却速度は10^2 ℃／秒以上、より好ましくは10^3 ℃／秒以上が好ましい。

〔発明の実施例〕

（実施例１）

Ｃｕ－１４重量％Ａℓ－１０重量％Ｎｉ合金を溶融状態にして、その溶湯を高速回転するロール外周上に注湯急冷する手法、いわゆる液体急冷法によつて約４０μｍ厚さのリボン状箔を作製した。このリボンは室温で赤銅色であつた。このリボンを３５０℃２min 加熱後空冷すると黄金色に変化した。これらの色調変化をＮｉ含有量と温度の関係で整理すると第２図のようになる。すなわち、例えば上記合金組成の場合２２０～３００℃では赤銅色と黄金色の中間色であり、３５０℃～550℃では黄金色、６００℃以上では赤銅色となる。このようにして黄金色になつた箔を６００℃以上に加熱すると赤銅色となり、赤銅色になつた箔を５５０℃以下に加熱すると黄金色にもどる。このようにこの２色の間に可逆的な色調記憶効果が生じる。以上の色調変化は上記した合金以外の本発明の組成範囲のいずれの場合にも同様な傾向であつた。第３図はこれら両者の分光反射率を測定した結果である。個々に特有な反射率変化を示し 600ｎｍ付近を除いた波長領域で識別することが可能であつた。以後、この２つの加熱急冷を繰り返してもこの相違はほとんど変化せず可逆的な変化の再現性が確認できた。

（実施例２）

Ｃｕ－１５重量％Ａℓ－９重量％Ｎｉ合金を溶融状態にして、その溶湯を高速回転するロール外周上に注湯急冷する手法、いわゆる液体急冷法によつて約４０μｍ厚さのリボン状箔を作製した。このリボンは室温で赤紫色であつた。このリボンを３５０℃２min 加熱後空冷すると薄黄金色に変化した（Ｃｕ－Ａℓ二元合金の場合は赤銅色に対して黄金色であつたが、Ａℓ１５重量％にＮｉを含むと上記した色調に変化する）。これらの色調変化をＮｉ含有量と温度の関係で整理すると第４図のようになる。すなわち、例えば上記合金組成の場合２２０～３００℃では赤紫色と薄黄金色の中間色であり、３５０℃～５５０℃では薄黄金色、６００℃以上では赤紫色となる。このようにして薄黄金色になつた箔を６００℃以上に加熱すると赤紫色となり、赤紫色になつた箔を５５０℃以下に加熱すると薄黄金色にもどる。このようにこの２色の間に可逆的な色調記憶効果が生じる。以上の色調変化は上記した合金以外の本発明の組成範囲のいずれの場合にも同様な傾向であつた。第５図はこれら両者の分光反射率を測定した結果である。個々に特有な反射率変化を示し 500ｎｍ付近を除いた波長領域で識別することが可能であつた。以後、この２つの加熱急冷を繰り返してもこの相違はほとんど変化せず可逆的な変化の再現性が確認できた。

（実施例３）

Ｃｕ－１６重量％Ａℓ－１２重量％Ｎｉ合金を溶融状態にして、その溶湯を高速回転するロール外周上に注湯急冷する手法、いわゆる液体急冷法によつて約４０μｍ厚さのリボン状箔を作製した。このリボンは室温で紫色であつた。このリボンを３５０℃2min 加熱後空冷すると薄赤銅色に変化した（Ｃｕ－Ａℓ二元合金の場合は赤銅色に対して黄金色であつたが、Ａℓ１５重量％、Ｎｉを含むと上記した色調に変化する）。これらの色調変化をＮｉ含有量と温度の関係で整理すると第６図のようになる。すなわち、例えば上記合金組成の場合２２０～３００℃では紫色と薄赤銅色の中間色であり、３５０℃～６００℃では薄赤銅色、７００℃以上では紫色となる。このようにして薄赤銅色になつた箔を７００℃以上に加熱すると紫色となり、紫色になつた箔を６００℃以下に加熱すると薄赤銅色にもどる。このようにこの２色の間に可逆的な色調記憶効果が生じる。以上の色調変化は上記した合金以外の本発明の組成範囲のいずれの場合にも同様な傾向であつた。第３～７図はこれら両者の分光反射率を測定した結果である。個々に特有な反射率変化を示し５００ｎｍ以外の波長領域で両者を識別することが可能であつた。以後、この２つの加熱急冷を繰り返してもこの相違はほとんど変化せず可逆的な変化の再現性が確認できた。

（実施例４）

スパッタ蒸着によりガラス基板上に５０ｎｍ厚さの実施例１と同組成の合金薄膜を作製し、その上に保護膜としてAl_2O_3もしくはSiO_2を５０ｎｍ厚さスパッタ蒸着により被覆した。作製した膜は赤銅色を呈した。ついで、この膜を３５０℃2min 加熱空冷した結果色調は黄金色に変化した。この分光反射率は第３図に示した結果とほぼ同等であつた。膜の全面を黄金色化した試料にスポット径約２μｍの半導体レーザを出力３０ｍＷ以下で走査させた。室温でレーザ照射部を観察した結果黄金色の基地に幅約２μｍの赤銅色の線を描けていることが分つた。すなわち、レーザ光による局部加熱によつて色を変化させ、レーザ照射を色変化によつて記録することができることを確認した。次に、レーザ出力を低くするか、レーザ光の焦点を膜面からわずかにずらした状態で変色部にレーザ光を照射すると前記の赤銅色に変化した線部分は基地の黄金色に可逆的に変化した。すなわち、赤銅色に記録したものを消去することができることを確認した。この可逆的変化は以後繰返しても可能であることを確認された。

以上の結果はＡｒレーザによつても得られることを確認した。

（実施例５）

実施例４と同一方法で作製した試料、すなわち、室温で全面が黄金色の試料に半導体レーザ（出力２０ｍＷ）を走査させた。レーザ走査部は室温において黄金色に変化し、基地の色と識別できた。すなわちレーザによる記録ができた。その後、全体を３５０℃に2min 加熱すると全体は黄金色に変化し、記録した部分を消去することができた。

以上の結果はＡｒレーザによつても実現できた。

〔発明の効果〕

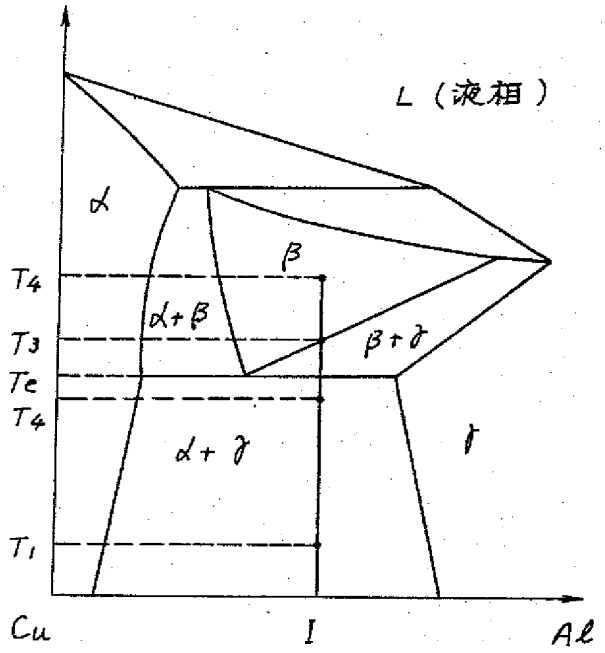
本発明は光、熱エネルギーにより結晶－結晶間相変化に基づく記録、消去可能な記録材料であり、従来に比べ、出力レベルが高く安定である。

図面の簡単な説明

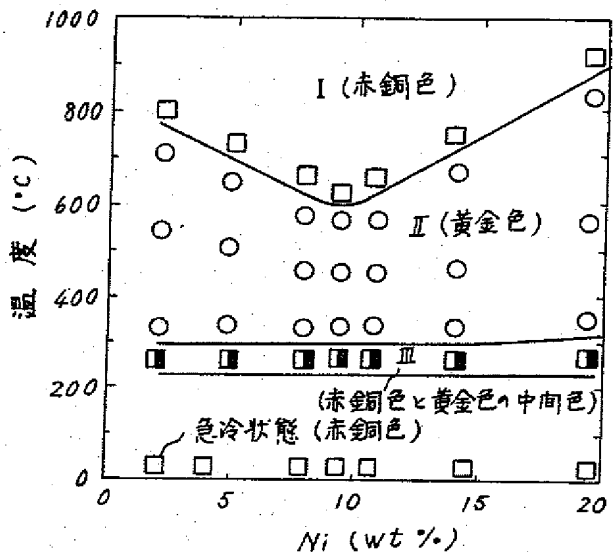
第１図はＣｕ－Ａℓ合金の相変態に伴う結晶構造の変化を示す模式的二元系合金状態図、第２図はＣｕ－１４％Ａℓ－Ｎｉ合金の色調変化をＮｉ量と温度との関係によつて表わした線図、第３図は記録材料に用いたＣｕ－１４％Ａℓ－１０％Ｎｉ合金箔の分光反射率を示す線図、第４図はＣｕ－１５％Ａℓ－９％Ｎｉ合金の色調変化をＮｉ量と温度との関係によつて表わした線図、第５図は記録材料に用いたＣｕ－１５％Ａℓ－９％Ｎｉ合金箔の分光反射率を示す線図、第６図はＣｕ－１６％Ａℓ－１２％Ｎｉ合金の色調変化をＮｉ量と温度との関係によつて表わした線図、第７図は記録材料に用いたＣｕ－１６％Ａℓ－１２％Ｎｉ合金箔の分光反射率を示す線図である。

代理人　弁理士　小川勝男

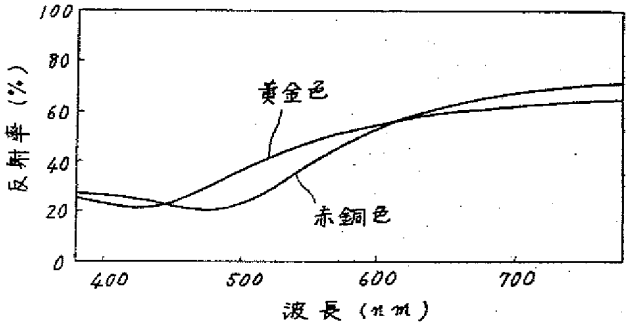
第 1 図.



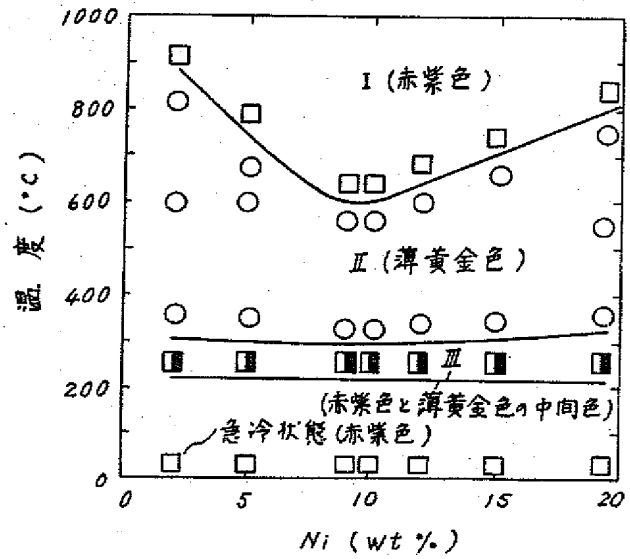
第 2 図



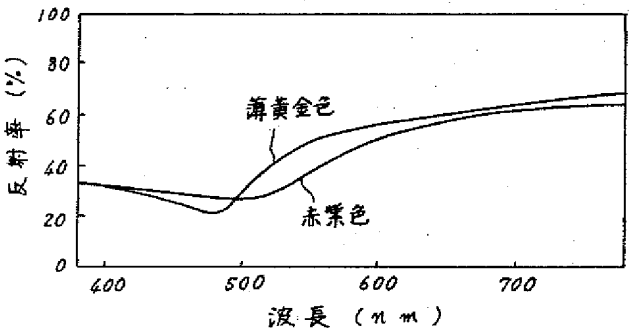
第 3 図



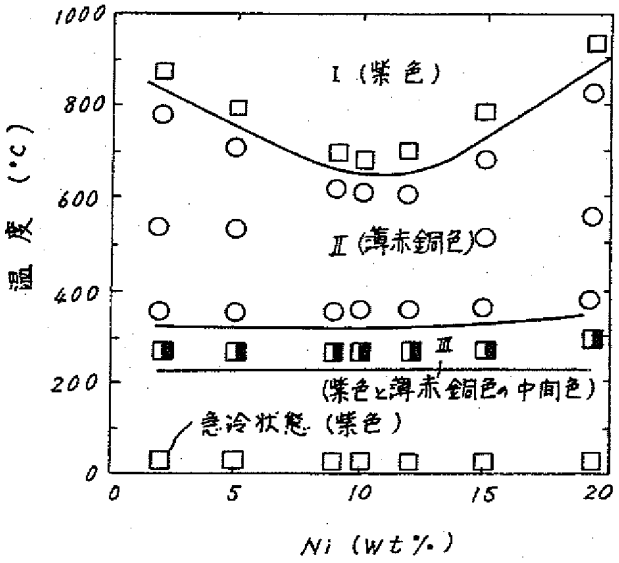
第 4 図



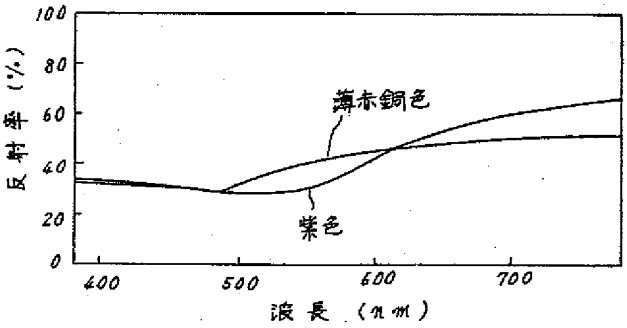
第 5 図


100
80
60
40
20
0
反射率（%）
薄黄金色
赤紫色
400
500
600
700
波長（nm）

第 6 図


1000
800
600
400
200
0
温度（℃）
I（紫色）
II（薄赤銅色）
III
（紫色と薄赤銅色の中間色）
急冷状態（紫色）
0
5
10
15
20
Ni（wt%）

第 7 図


100
80
60
40
20
0
反射率（%）
薄赤銅色
紫色
400
500
600
700
波長（nm）